

BREVET D'INVENTION

EPO4/12009

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e H / 210502

REMISS DES FÉLIGES DATE 5 NOV 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 5 NOV. 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) 86017		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale N° _____ Date _____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date _____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique EASTMAN KODAK COMPANY 343 State Street ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique N° de télécopie (facultatif)	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

5 NOV 2003
 REMISE DES PAGES
 DATE 69 INPI LYON
 LIEU
 0312955
 N° D'ENREGISTREMENT
 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	HONORE	
Prénom	Anne-Claire	
Cabinet ou Société	KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 9121	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 11 10 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	03 85 99 71 43	
N° de télécopie (facultatif)	03 85 99 10 11	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
IV SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI A. CHAPELAIN

MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

15 Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous pression ($3 \cdot 10^5$ Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que
20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent
25 ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.
30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand" DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses
 5 ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il
 10 pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation
 15 de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

20 Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés
 25 suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant. Cependant, compte tenu de la large gamme de compositions d'encre (à base de pigments ou à base de colorants), et le volume d'encre que le papier d'impression doit absorber, il est très difficile d'obtenir à la fois toutes ces
 30 propriétés recherchées.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées. Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une
5 couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation
10 des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des
15 rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076
20 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. La demande de brevet européen EP-A-1 184 193 décrit un papier d'impression comprenant un support poreux en polyester
25 perméable à l'encre, et une couche réceptrice d'encre poreuse comprenant les receveurs inorganiques cités ci-dessus.

Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de
30 densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une
5 bonne qualité d'image se traduisant par une densité optique élevée, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé
10 en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$,
15 et en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non
20 hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en
25 aluminium étant maintenue inférieure à $0,3 \text{ mol/l}$, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former
30 le polymère d'aluminosilicate hybride; et

- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "substituant non hydrolysable" désigne un substituant qui ne se sépare pas de l'atome de silicium au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. De tels substituants sont par exemple l'hydrogène, le fluor ou un groupé organique. Au contraire l'expression "substituant hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse dans les mêmes conditions.

Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dans lequel l'atome d'aluminium ne porte que des substituants hydrolysables et l'atome de silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable.

De même, l'expression "précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un précurseur obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable. C'est ce substituant non hydrolysable que l'on va retrouver dans le matériau polymère d'aluminosilicate hybride de la présente invention.

D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables et un composé "modifié" est un composé qui comporte un substituant non hydrolysable.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une qualité d'image, une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché, quel que soit le type d'encre utilisé.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

la figure 1 représente le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre. Un tel support est décrit dans la demande de brevet européen EP-A-1 112 858. Le support utilisé dans la présente invention peut être facilement fabriqué sur les machines pour former des films en polyester disponibles sur le marché. Le support est de préférence préparé en une seule étape, la couche de base en polyester et la couche supérieure en polyester perméable à l'encre étant coextrudées, étirées et ainsi assemblées intimement durant la fabrication. Le procédé de fabrication en une seule étape conduit à une réduction des coûts de fabrication. Le support utilisé dans l'invention présente une absorption rapide de l'encre ainsi qu'une capacité d'absorption élevée, qui permet une impression rapide et un temps de séchage court. Le support utilisé dans la présente invention a l'apparence et le toucher d'un papier, ce qui est recherché par le consommateur, est résistant à l'humidité et présente une résistance élevée au déchirement et à la déformation.

La couche de base en polyester fournit la rigidité au support utilisé dans l'invention ainsi que l'intégrité physique de la couche supérieure perméable poreuse coextrudée.

La couche de base en polyester est de préférence imperméable. Dans un mode de réalisation préféré, la couche de base en polyester est en poly(éthylène téréphtalate) ou ses copolymères.

L'épaisseur de la couche de base est choisie de sorte que l'épaisseur totale du support est comprise entre 50 et 500µm en fonction de la rigidité recherchée du matériau. Cependant, l'épaisseur de la couche supérieure en polyester est ajustée à la capacité d'absorption totale du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre. Une épaisseur d'au moins 28.0 µm est nécessaire pour obtenir une capacité d'absorption totale de 14 cm³/m².

La couche supérieure en polyester perméable à l'encre comprend de préférence des pores qui sont interconnectés ou ouverts. Ce type de structure améliore la vitesse d'absorption de l'encre en permettant la mise en jeu des effets de capillarité. La couche supérieure en polyester comprend une matrice ou phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes. Le temps de séchage est mesuré en imprimant une ligne de couleur sur la couche supérieure avec une imprimante à jet d'encre HP 722 en utilisant une cartouche d'encre à base de colorant HP standard (HP # C1823A), avec un couchage de 14 cm³/m² environ.

Le temps de séchage est mesuré en superposant une feuille de papier ordinaire sur la ligne imprimée immédiatement après l'impression et en pressant la feuille de papier avec un rouleau. Si une ligne imprimée est transférée sur la feuille de papier, la longueur L de la ligne transférée peut être utilisée pour estimer le temps de séchage t_D en utilisant une vitesse de transport linéaire connue S de l'imprimante selon la formule

$$t_D = \frac{L}{S}$$

Selon un mode de réalisation préféré, la vitesse d'absorption de l'encre est telle que le temps de séchage mesuré est inférieure à 1 seconde.

L'épaisseur de la couche supérieure en polyester doit être telle qu'au moins 14.0 cm³ d'encre sont absorbés par 1 m². L'épaisseur réelle peut être déterminée en utilisant la formule t = 14.0/v où v est la fraction de volume poreux définie comme étant le rapport de l'épaisseur poreuse moins l'épaisseur non poreuse sur l'épaisseur poreuse. L'épaisseur non poreuse est définie comme étant l'épaisseur dans laquelle on estime qu'il n'est pas apparu de pores.

Le polyester utilisé dans la couche supérieure doit avoir une température de transition vitreuse comprise entre 50°C et 150°C, de préférence comprise entre 60°C et 100°C, doit être étirable et doit avoir une viscosité inhérente d'au moins 0.5 dl/g, de préférence entre 0.6 et 0.9 dl/g. Les polyesters appropriés comprennent ceux obtenus à partir d'acides dicarboxyliques aromatiques, aliphatiques, ou cycloaliphatiques, comprenant 4-20 atomes de carbone et de glycols

aliphatiques ou alicycliques comprenant 2-24 atomes de carbone. Les exemples d'acides dicarboxyliques appropriés comprennent les acides téréphtalique, isophtalique, phtalique, naphthalène-dicarboxylique, succinique, glutarique, adipique, azélaïque, sébacique, fumarique, maléique, itaconique, 1,4-cyclohexane-
5 dicarboxylique, les sels de sodium des sulfoniques isophtaliques, et les mélanges de ceux-ci. Les exemples de glycols appropriés comprennent l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, le 1,4-cyclohexane-diméthanol, le diéthylène glycol, d'autres polyéthylène glycols et les mélanges de ceux-ci. De tels polyesters sont bien connus de la technique et peuvent
10 être fabriqués selon les techniques connues par exemple celles décrites dans les brevets U.S. 2,465,319 et 2,901,466. Les polymères préférés pour la matrice ou la phase continue de la couche supérieure sont ceux qui présentent des unités de répétition provenant de l'acide téréphtalique ou de l'acide naphthalène-dicarboxylique et d'au moins un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le 1,4-
15 butanediol, et le 1,4-cyclohexanediméthanol. Le poly(éthylène téréphtalate), qui peut être modifié par de petites quantités d'autres monomères, est particulièrement préféré.

Les pores dans la couche supérieure en polyester perméable à l'encre peuvent être obtenus en utilisant des microbilles agissant comme des agents
20 de porosité pendant la fabrication du support. De telles microbilles peuvent être des charges inorganiques ou des composés organiques polymérisables. La taille de particule des microbilles est comprise entre 0.01 et 50.0 μm , de préférence comprise entre 0.1 et 10 μm , de préférence entre 0.5 et 5 μm , pour améliorer la formation d'une surface poreuse pour l'encre mais lisse. On peut introduire entre
25 30 à 50% en volume de microbilles dans la trémie d'alimentation pour réaliser la couche supérieure en polyester perméable à l'encre, avant l'extrusion et la formation des microporosités. Les composés inorganiques appropriés pour la formation de microbilles comprennent la silice, l'alumine, le carbonate de calcium et le sulfate de baryum. Les composés organiques appropriés pour la formation de
30 microbilles comprennent les polystyrènes, les polyamines, les fluoropolymères, le

poly(méthylméthacrylate), le poly(butyl acrylate), les polycarbonates, et les polyoléfines.

Un procédé de préparation du support utilisé dans la présente invention est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

5 Les microbilles de la couche supérieure sont au moins partiellement entourées par du vide formant les pores interconnectés ou ouverts de ladite couche. Le vide entourant les microbilles se forme lorsque la matrice ou phase continue est étirée comme cela est expliqué dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

10 Le support peut être revêtu d'un papier laminé sur le côté de la couche de base de polyester non utilisé opposé à la couche supérieure en polyester. Dans ce cas la couche de base peut être mince, le papier fournissant la rigidité suffisante.

Dans un autre mode de réalisation, le support peut également comprendre une couche inférieure perméable, adjacente à la couche de base de polyester du côté opposé à la couche supérieure de polyester perméable à l'encre. 15 Cette couche inférieure peut être réalisée avec les mêmes composés que la couche supérieure perméable décrite ci-dessus.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant 20 hydrosoluble peut être un polymère hydrophile tel que l'alcool polyvinylique, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines), poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du 25 collagène, agar-agar, guar, carraghenane, tragacanthé, xanthane et autres. De préférence, on utilise la gélatine ou l'alcool polyvinylique. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley 30 House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La

gélatine peut être obtenue chez SKW et l'alcool polyvinylique chez Nippon Gohsei, ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié est formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés et (iii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium modifiés.

Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium modifié ou non contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

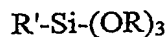
De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate. Un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, est particulièrement préféré.

De préférence, les composés de silicium sont utilisés sous la forme d'alcoxydes.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés. De même, on peut utiliser un seul alcoxyde de silicium modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium modifiés.

De préférence, on réalise un mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium non modifié et au moins un alcoxyde de silicium modifié.

Un alcoxyde de silicium non modifié peut être représenté par la formule $\text{Si}-(\text{OR})_4$, et un alcoxyde de silicium modifié peut être représenté par la formule



où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, ou un groupe vinyle.

De préférence, l'alcoxyde de silicium non modifié est l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle, et l'alcoxyde de silicium modifié est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

Le rapport alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium, et est de préférence voisin de 1.

Dans la pratique, on réalise tout d'abord le mélange alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool. Ledit alcool est de préférence de l'éthanol, utilisé en quantité suffisante pour obtenir un mélange limpide et homogène une fois les composés de silicium mélangés au composé d'aluminium. Puis, on ajoute ce mélange au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 240 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantagusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,3 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, de diéthylamine ou de triéthylamine d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes

de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate hybride.

Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate hybride résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration. L'introduction de substituants non hydrolysables, tels que des fonctions organiques, permet de donner par exemple un caractère organophile aux polymères d'aluminosilicates hybrides obtenus.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions

résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en oeuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate hybride peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale $200-600\text{ cm}^{-1}$ une bande large située à

250 \pm 6 cm⁻¹, une bande large et intense située à 359 \pm 6 cm⁻¹, un épaulement situé à 407 \pm 7 cm⁻¹, et une bande large située à 501 \pm 6 cm⁻¹, ainsi que les bandes correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable du silicium pouvant se juxtaposer aux autres bandes.

5 Le spectre Raman est réalisé sur le polymère d'aluminosilicate hybride obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids, et de préférence entre 5 et 95% en poids, de polymère d'aluminosilicate hybride par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

10 La composition destinée à être appliquée sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau selon l'invention est réalisée en diluant le liant hydrosoluble dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires. Lorsque le
15 polymère d'aluminosilicate hybride tel que décrit ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous la forme de poudre, cette poudre doit être très fine.

La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être appliquée sur le
20 support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame d'air, au couteau, au rouleau, au rideau ou par trempage. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 4 et 200 μ m à l'état humide. Il est possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

25 Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de
30 l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des

absorbants de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc...

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 0,5 μm et 50 μm à l'état sec.

5 Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant un support polyester poreux et une telle couche réceptrice d'encre présente une qualité d'image, une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie. Ces
10 encres sont des compositions liquides comprenant un solvant, des colorants ou des pigments, des humectants, etc. Le solvant peut être de l'eau uniquement ou un mélange d'eau avec d'autres solvants miscibles dans l'eau, tels que des alcools polyhydriques. Les colorants utilisés sont généralement directement solubles dans l'eau ou sont des colorants de type acide.

15 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

1) Préparation du support

Un support comprenant 3 couches de polyester (une couche centrale imperméable,
20 une couche inférieure et une couche supérieure perméables à l'encre) est préparé de la façon suivante:

Les composés utilisés sont:

- 1) une résine de poly(éthylène téréphtalate) (PET) (Indice de viscosité IV = 0.70 dl/g) pour la couche centrale
- 25 2) un mélange composite pour les couches inférieure et supérieure constitué de 29% en poids d'une résine de polyester amorphe, PETG 6763® (IV = 0.73 dl/g) (commercialisée par Eastman Chemical Company), 29% en poids d'une résine de poly(éthylène téréphtalate) (PET) (IV = 0.70 dl/g), et 42% en poids de particules de PMMA réticulées ayant une taille de 1.7 μm environ.

30 Les particules de PMMA réticulées sont mélangées avec les résines PETG 6763® et PET par mélange dans une extrudeuse bis-vis contrerotative reliée à une filière

de granulation. Le matériau extrudé est passé dans un bain d'eau et transformé en granulés.

Les deux résines en trois couches sont séchées à 65°C et alimentées par deux extrudeuses à vis de plastification dans une filière de coextrusion à multicanaux pour produire un écoulement fondu à trois couches qui est rapidement trempé sur un cylindre de trempe après sa sortie de la filière. En réglant les débits des extrudeuses, il est possible d'ajuster le rapport d'épaisseur des couches dans la feuille extrudée. Dans ce cas, le rapport d'épaisseur des trois couches est ajusté à 1:6:1, l'épaisseur des deux couches extérieures étant de 250 µm environ. La feuille extrudée est une première fois orientée dans le sens machine par un étirement selon un rapport de 3.3 et à une température de 110°C.

Le support orienté est ensuite étiré dans le sens transversal dans une section d'étirage selon un rapport de 3.3 et à une température de 100°C. Dans cet exemple, on n'applique pas de thermofixation. L'épaisseur totale finale du film est de 200 µm, les couches perméables inférieure et supérieure ayant chacune une épaisseur de 50 µm, et les couches du support étant intimement liées. L'étirement des couches hétérogènes inférieure et supérieure crée des micropores interconnectés autour des billes dures de PMMA réticulé, rendant ainsi les couches opaques (blanches), très poreuses et perméables. La couche centrale en PET est imperméable et a gardé sa clarté naturelle.

2) Préparation de différents aluminosilicates.

Synthèse n° 1

A 75 l d'eau osmosée on ajoute 15,46 moles d'AlCl₃, 6H₂O. On ajoute 3,5 Kg de bille de verre de 2mm. Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 4,29 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 20 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère

d'aluminosilicate hybride, on ajoute 46,39 moles de NaOH 0.6M en 30 minutes. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 3,6 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient le polymère d'aluminosilicate hybride sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à ajouter 690,3 g de HCl 37%, et à agiter 30 minutes pour obtenir un milieu limpide. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. On effectue ensuite une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 21 % en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

Synthèse n° 2

On reproduit le mode opératoire de la synthèse n° 1, puis le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de poudre. Pour son utilisation dans la composition qui va constituer la couche réceptrice d'encre, la poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et éventuellement d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Synthèse n° 3

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d'AlCl₃, 6H₂O. Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au

travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride, on ajoute 10,5 moles de NaOH 3M en quatre heures. La concentration en aluminium est égale à $4,3 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 19.3% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

3) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à base de colorants

a) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n° 2.

La composition est obtenue en mélangeant:

13,7 g d'eau

2,7 g d'agent receveur (matière sèche)

3,6 g d'alcool polyvinylique à 9%.

Lorsque l'agent receveur est sous forme de poudre, il est nécessaire de broyer finement les particules au préalable.

L'alcool polyvinylique est ajouté à l'eau sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à 100°C et agité pendant au moins 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Cette solution est refroidie à température ambiante et ajoutée au polymère d'aluminosilicate sous agitation. Le complément d'eau est ajouté puis le mélange est placé dans une bouteille comprenant 4 billes de verre de 10 mm de diamètre et agité avec un agitateur à rouleau pendant 12 heures.

- 10 b) Préparation par couchage des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur le support obtenu au paragraphe 1 maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 3a) au moyen d'un filmographe de 25 µm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher pendant 1 nuit à l'air ambiant (21°C).

Le matériau obtenu correspond à l'exemple 1.

L'exemple comparatif 2 correspond au support en polyester poreux seul.

- 20 c) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n°1. On utilise également un agent tensioactif Glycidol surfactant 10G (CAS 68072-38-8) dilué à 10% commercialisé par Arch Chemical Inc.

La composition est obtenue en mélangeant:

alcool polyvinylique à 9%: 20 parts
agent receveur (à 21%): 50 parts
Glycidol surfactant 10G: 0,1 part
eau: 29,9 parts

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 8x4 cm, que l'on trempe pendant 10 secondes dans la composition telle que préparée selon le paragraphe 3c). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 1 nuit (21°C).

Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple 3.

10 e) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un spectrophotomètre GretagMacbeth™ Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du spectrophotomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs.

La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale maximum pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 3. Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune.

25 On remarque que les matériaux selon l'invention (Ex 1 et 3) présentent une tenue des couleurs dans le temps supérieure à celle observée pour le support polyester poreux seul (Ex 2).

f) Mesure de la brillance

30 On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen

Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous:

Tableau I

Matériau	Brillance (%)
Ex 2 (comp.)	4
Ex 1 (inv.)	15
Ex 3 (inv.)	21

Les résultats du tableau I montrent que les matériaux selon la
5 présente invention sont plus brillants que le support en polyester poreux seul.

4) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à
base de pigments

a) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour
10 constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique
(Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 10% dans de l'eau
osmosée et comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la
synthèse n°3. On utilise également comme agent tensioactif le Glycidol surfactant
15 10G.

La composition est obtenue en mélangeant:

Polymère d'aluminosilicate (à 19.3%): 518 g
alcool polyvinylique à 10%: 144 g
20 Glycidol surfactant 10G: 10 g
Eau: 328 g

L'alcool polyvinylique est ajouté sous agitation à l'eau pendant 20 minutes. Le
mélange est ensuite chauffé à 90°C et agité jusqu'à l'obtention d'une solution
25 claire. Cette solution est refroidie à température ambiante et l'agent receveur est
ajouté à la solution sous agitation.

b) Préparation par couchage des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur le support obtenu au paragraphe 1 maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 4a) de manière à obtenir une épaisseur sèche de 2 μm environ. Puis, on laisse sécher 24 heures à l'air ambiant (21°C).

Le matériau obtenu correspond à l'exemple 4.

c) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

On utilise la composition telle que préparée au paragraphe 4a).

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 22x28 cm, que l'on trempe pendant 1 minute dans la composition telle que préparée selon le paragraphe 4a). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 24 heures (21°C).

Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple 5.

Le support polyester poreux seul correspond à l'exemple 6.

e) Evaluation de la densité

Le support polyester poreux utilisé dans la présente invention présente de nombreux avantages pour les impressions par jet d'encre, notamment une capacité élevée d'absorption de l'encre, une résistance au cloquage et une bonne durabilité. Cependant, à cause de la taille des pores relativement importante (supérieure à 1 μm), l'encre peut pénétrer profondément dans le support entraînant une perte de densité imprimée. Les encres à base de pigments offrant une meilleure stabilité à la lumière que les encres à base de colorants, il est important

d'obtenir un matériau pour l'impression par jet d'encre à base de pigments qui présente de bonnes densités et une bonne qualité d'image.

Pour mesurer la densité imprimée, on imprime sur chaque matériau correspondant aux exemples 4 à 6, des mires composées de quatre couleurs, noir, 5 jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante grands formats Mutoh Falcon (Kodak 3038) et les encres à base de pigments associées Epson 9500, avec les cartouches Noir T474, Jaune T475, Magenta T476 et Cyan T477 (100%). Les mires sont comprennent 100% des couleurs cyan, magenta, jaune et noire.

Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre X-Rite 10 Modèle 820. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

Matériau	Densité cyan	Densité magenta	Densité jaune
Ex 4 (inv.)	0.93	0.98	0.75
Ex 5 (inv.)	1.11	1.26	0.88
Ex 6 (comp.)	0.83	0.77	0.76

Les résultats du tableau II montrent que les matériaux selon la 15 présente invention permettent d'obtenir des densités plus élevées que le support polyester poreux seul. La couche réceptrice d'encre comprenant le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention permet de retenir les pigments à la surface du matériau et empêche leur pénétration dans le support polyester poreux. Les matériaux selon l'invention permettent donc d'obtenir une meilleure 20 qualité d'image pour des impressions par jet d'encre à base de pigments.

REVENDICATIONS

1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une
5 couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, et en ce que
10 ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu
15 par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à $0,3 \text{ mol/l}$, le rapport Al/Si
20 molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- 25 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est choisi parmi le groupe
30 comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, la diéthylamine et la triéthylamine.

- 3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $1,4 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ mol/l}$.
- 5 4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $4,3 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ mol/l}$.
- 10 5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 2,3.
- 15 6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 3.
- 20 7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 25 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) d'au moins
30 un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables,

et (iii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

- 5 9 - Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et au moins un alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

10

- 10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium.

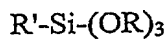
15

- 11 - Matériau selon la revendication 10, dans lequel le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est égal à 1 en moles de silicium.

20

- 12 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel l'alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est représenté par la formule

25



où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone
R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

30

- 13 - Matériau selon la revendication 12, dans lequel R' représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.
- 14 - Matériau selon la revendication 13, dans lequel ledit alcoxyde de silicium
5 comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.
- 15 - Matériau selon la revendication 9, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de
10 tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 16 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.
15
- 17 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.
- 18 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche de base
20 en polyester comprend du poly(éthylène téréphtalate).
- 19 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite phase continue de polyester de ladite couche supérieure en polyester comprend du poly(éthylène téréphtalate), du poly(éthylène-1,4-cyclohexylènediméthylène
25 téréphtalate), ou un mélange de ceux-ci.
- 20 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche supérieure en polyester poreuse comprend au moins un agent de porosité présent dans une quantité comprise entre 30% et 50% en volume de ladite
30 couche supérieure.

21 - Matériau selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit agent de porosité est choisi parmi le groupe comprenant les fluoropolymères, la silice, l'alumine, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), les polycarbonates, et les polyoléfines.

5

22 - Matériau selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit agent de porosité a une taille comprise entre 0.1 et 10.0 μm .

10

23 - Matériau selon la revendication 20, caractérisé en ce que la couche supérieure de polyester perméable à l'encre comprend des pores interconnectés.

1/1

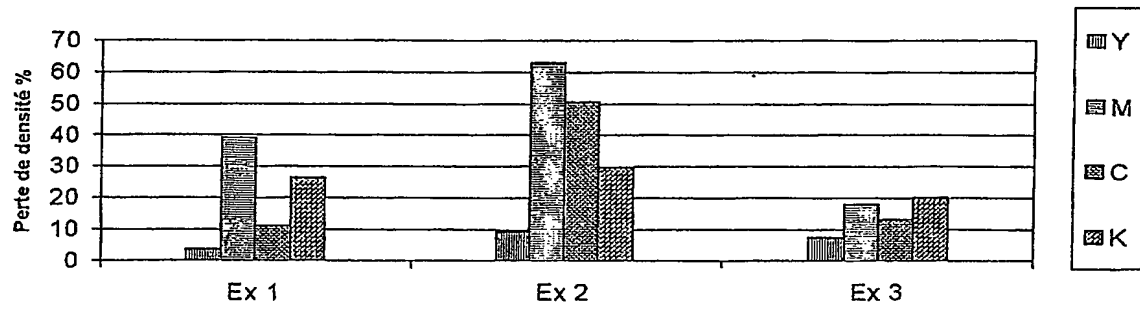


FIG. 1

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		86017
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0319 955
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
EASTMAN KODAK COMPANY		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	FRIOUR
	Prénoms	Gérard, Amédé, Désiré
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	[7] [1] [1] [0] [2] CHALON - SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
2	Nom	EMONOT
	Prénoms	Jérôme
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	[7] [1] [1] [0] [2] CHALON - SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
3	Nom	PONCELET
	Prénoms	Olivier, Jean, Christian
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	[7] [1] [1] [0] [2] CHALON - SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 4 novembre 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire		



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

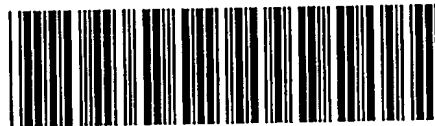


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		86017
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0312355
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
EASTMAN KODAK COMPANY		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		CAMPBELL
Prénoms		Bruce, Crinean
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
2 Nom		LANEY
Prénoms		Thomas, Miles
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201, Etats-Unis d'Amérique
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Chalon, le 4 novembre 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire		

PCT/EP2004/012009



hll

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.